

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. JEAN CABANNES

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

PROFESSEUR DE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

—
1937



ÉTATS DE SERVICE

<i>Élève de l'École Normale Supérieure</i>	1906-1911
<i>Appelé au service militaire</i>	1911-1913
<i>Boursier de doctorat</i>	1913-1914
<i>Mobilisé (3 ans 5 mois aux armées).....</i>	1914-1919
<i>Préparateur à la Faculté des Sciences de Marseille.</i>	1919-1920
<i>Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier</i>	1920-1924
<i>Professeur sans chaire à la Faculté des Sciences de Montpellier</i>	1924-1925
<i>Professeur de physique à la Faculté des Sciences de Montpellier</i>	1925

TITRES ET DISTINCTIONS

<i>Agrégé des sciences physiques</i>	1911
<i>Docteur ès sciences</i>	1921

<i>Président de la commission du baccalauréat français en Roumanie</i>	1926
<i>Examinateur d'admission à l'École Normale Supérieure</i>	1927
<i>Examinateur d'admission à l'École Navale</i>	1928-1932
<i>Chargé de mission au Canada par l'Institut franco-canadien</i>	1929
<i>Examinateur de fin d'instruction à l'École Navale</i> ...	1930-1932
<i>Membre du Conseil de l'Université de Montpellier</i> ...	1931
<i>Membre du Comité consultatif de l'Enseignement supérieur</i>	1933-1936
<i>Membre du Conseil supérieur de la Recherche scientifique</i>	1934
<i>Membre du jury du baccalauréat français en Égypte, en Syrie et au Liban</i>	1935-1936
<i>Membre du jury de l'agrégation des sciences physiques</i> . ..	1937
<i>Lauréat de la Société de Physique (Prix ROBIN)</i> ...	1924
<i>Lauréat de l'Institut (Prix HUGHES)</i>	1925
<i>Membre honoraire de la Royal Institution of Great Britain</i>	1931
<i>Correspondant de l'Académie des Sciences</i>	1932
<i>Croix de Guerre (deux citations)</i>	1915-1917
<i>Chevalier de la Légion d'Honneur</i>	1933

BIBLIOGRAPHIE

I. — SUR LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE DANS LES FLUIDES.

a) Recherches expérimentales.

1. Sur la diffusion de la lumière par l'air. *C. R.*, 160 (1915), 62.
2. Sur la diffusion de la lumière par les molécules de l'air. *C. R.*, 168 (1919), 340.
3. Mesure de l'intensité lumineuse diffusée par l'argon. Nouvelle détermination de la constante d'Avogadro. *C. R.*, 171 (1920), 852.
4. Recherches expérimentales sur la diffusion de la lumière par les gaz transparents. *Thèse de doctorat*, Paris 1921, et *Annales de Physique*, 15 (1921), 5.
5. Nouvelles recherches sur la diffusion de la lumière par les gaz transparents. Polarisation de la lumière diffusée latéralement. *Journal de Physique*, 4 (1923), 429 (en collaboration avec J. GRANIER).
6. Etude expérimentale de la diffusion de la lumière par les gaz transparents. *Journal de Physique*, 4 (1923), 276 S.

7. Présentation d'appareils et d'expériences à l'exposition de physique de décembre 1923. *Journal de Physique*, 4 (1923), 498.
8. Sur la diffusion de la lumière par le krypton et le xénon. *C. R.*, 179 (1924), 325 (en collaboration avec A. LEPAPE).
9. La diffusion de la lumière par le méthane et ses homologues gazeux. *Journal de Physique*, 6 (1925), 182 (en collaboration avec J. GAUZIT).
10. Sur les erreurs systématiques que peut introduire la lumière parasite dans la mesure de la dépolarisation de la lumière diffusée par les gaz. Etude de quelques vapeurs organiques. *Journal de Physique*, 7 (1926), 338.
11. Dépolarisation de la lumière diffusée par quelques substances organiques. *C. R.*, 182 (1926), 885 (en collaboration avec J. GRANIER).
12. Mesure absolue de l'intensité de la lumière diffusée par le benzène à l'état liquide. *C. R.*, 184 (1927), 520 (en collaboration avec P. DAURE).

b) Etudes théoriques.

13. Relation entre le degré de polarisation et l'intensité de la lumière diffusée par des molécules anisotropes. *Journal de Physique*, 1 (1920), 129.
14. Considérations théoriques sur la diffusion de la lumière par les liquides transparents. Polarisation de la lumière diffusée latéralement. *Journal de Physique*, 4 (1923), 429.
15. La diffusion de la lumière par les liquides. Contrôle expérimental des formules théoriques. *Journal de Physique*, 8 (1927), 321.
16. Sur le calcul théorique de la lumière diffusée dans un fluide. *C. R.*, 186 (1928), 1114.

c) Exposés didactiques.

17. Absorption et diffusion de la lumière par les gaz dits transparents. *Revue scientifique* (1924), 498.
18. Diffusion de la lumière par les fluides homogènes parfaitement débarrassés de particules étrangères. *Bull. de l'Union des Physiciens* (1924), 56.
19. Les lois de la diffusion de la lumière par les gaz. *Bull. de l'Union des Physiciens* (1925), 158.
20. La Diffusion moléculaire de la lumière. Les Presses Universitaires de France, Paris, 1929 (avec la collaboration de Y. ROCARD).
21. L'anisotropie des molécules. Hermann et Cie, Paris, 1930.

II. — SUR L'EFFET RAMAN.

a) Théorie classique de l'effet Raman.

22. Un nouveau phénomène d'optique : les battements qui se produisent lorsque des molécules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumière visible et ultraviolette. *C. R.*, 186 (1928), 1201.
23. Les lois expérimentales de l'effet Raman et les théories de la lumière. *C. R.*, 186 (1928), 1714.
23. La théorie électromagnétique de Maxwell-Lorentz et la diffusion moléculaire de la lumière. *Journal de Physique*, 10 (1929), 52.
24. Degradation of light frequencies by molecular scattering. *Transactions of the Faraday Society*, 25 (1929), 800.

26. **Effet Raman.** Hermann et Cie, Paris, 1930.
27. **Considérations théoriques sur la polarisation circulaire de la lumière dans l'effet Raman.** *Journal de Physique*, 7 (1931), 381.

b) Recherches expérimentales : liquides.

28. **Analyse spectroscopique de la lumière obtenue par diffusion moléculaire d'une radiation monochromatique au sein d'un fluide.** *C. R.*, 186 (1928), 1533 (en collaboration avec P. DAURE).
40. **Dépolarisation des radiations secondaires dans la lumière complexe qui résulte de la diffusion moléculaire d'une radiation monochromatique.** *C. R.*, 187 (1928), 654.
41. **Les lois expérimentales de l'effet Raman.** *Revue d'Optique*, 8 (1929), 461, et *Revue trimestrielle canadienne*, 15 (1929), 337.
42. **Sur la structure fine d'une raie spectrale après diffusion moléculaire.** *C. R.*, 191 (1930), 1123.
43. **Mesure précise de la fréquence et de la dépolarisation des raies Raman.** *Réunions de l'Institut d'Optique*, Paris, 1932.
44. **Recherches expérimentales sur la dépolarisation des raies Raman dans les spectres de diffusion des liquides.** *Annales de Physique*, 19 (1933), 229 (en collaboration avec A. ROUSSET).
45. **Sur le spectre Raman de l'eau.** *C. R.*, 198 (1934), 30 (en collaboration avec J. DE RIOLS).

c) Recherches expérimentales : cristaux.

46. **Les radiations secondaires dans la lumière diffusée par le quartz.** *C. R.*, 188 (1929), 249.

47. Les radiations secondaires dans la lumière diffusée par le spath calcaire. *C. R.*, 188 (1929), 1041.
48. Polarisation of Raman radiations in liquids and crystals. *Transactions of the Faraday Society*, 25 (1929), 813.
49. Sur la dépolarisation des raies de l'ion CO^3 dans le spectre de la lumière diffusée par un cristal de calcite. *C. R.*, 193 (1931), 156 (en collaboration avec Mlle D. OSBORNE).
50. L'effet Raman dans un cristal de nitrate de sodium. *C. R.*, 193 (1931), 289 (en collaboration avec E. CANALS).
51. Le spectre Raman de l'ion SO^4 dans le gypse. *C. R.*, 195 (1932), 1353.

d) Recherches expérimentales : gaz.

52. Mesure du facteur de dépolarisation des raies Raman dans les gaz : azote, oxygène, gaz carbonique. *C. R.*, 202 (1936), 1825 (en collaboration avec A. ROUSSET).

e) Symétrie moléculaire et spectres de diffusion.

53. Les règles de polarisation des raies Raman dans les liquides. *C. R.*, 194 (1932), 79 (en collaboration avec A. ROUSSET).
54. Symétrie moléculaire et spectres de diffusion. *C. R.*, 194 (1932), 707 (en collaboration avec A. ROUSSET).
55. La structure des molécules et la diffusion de la lumière. *Congreso internacional de química pura y aplicada*, Madrid, 1934.
- 55bis. La estructura de las moléculas y la difusión de la luz. *Anales de la Sociedad española de Física y Química*, 30 (1932), 265.
56. La symétrie des molécules et les spectres de diffusion. *Annales de Physique*, 18 (1932), 285.

57. Sur le calcul des fréquences fondamentales des molécules symétriques. *Livre jubilaire de M. Brillouin*, Paris, 1935.

f) Symétrie cristalline et spectres de diffusion.

58. Considérations théoriques sur la dépolarisation anormale des raies Raman dans les cristaux uniaxes. *C. R.*, 193 (1931), 1410 (en collaboration avec Mlle D. OSBORNE).
59. Règles de polarisation des raies Raman dans les cristaux. *C. R.*, 194 (1932), 2134.
60. Sur la dépolarisation de la lumière diffusée par un cristal uniaxe lorsque l'axe optique est parallèle au rayon diffusé. *C. R.*, 196 (1933), 977.

III. — SUR L'OZONE ATMOSPHERIQUE.

61. Sur la transparence de l'atmosphère. *C. R.*, 179 (1924), 191.
62. Mesure de l'altitude de la couche d'ozone dans l'atmosphère. *C. R.*, 181 (1925), 302 (en collaboration avec J. DUFAY). 39 (1925), 458.
63. Le bleu du ciel et la transparence de l'atmosphère. *Bull. de la Soc. Astron. de France*, 39 (1925), 458, et *Science Moderne*, 3 (1926), 57.
64. Transparence de l'atmosphère dans le spectre visible. Diffusion moléculaire. Absorption par l'ozone. *Journal de Physique*, 7 (1926), 98 S et 257 (en collaboration avec J. DUFAY).
65. Mesure de l'épaisseur et de l'altitude de la couche d'ozone dans l'atmosphère. *Journal de Physique*, 8 (1927), 125 (en collaboration avec J. DUFAY).
66. La variation de la quantité d'ozone contenue dans l'atmos-

phère. *Journal de Physique*, 8 (1927), 353 (en collaboration avec J. DUFAY).

67. About a recent discussion on the variation of the atmospheric ozon. *Zeitschrift für Geophysik*, Jahrgang 4, Heft 718, 420 (en collaboration avec J. DUFAY).

IV. — SUR LA LUMIÈRE DU CIEL NOCTURNE.

68. Analyse spectrale de la lumière du ciel nocturne au Pic du Midi. *C. R.*, 198 (1934), 306 (en collaboration avec J. DUFAY).
69. Les radiations du ciel nocturne dans l'intervalle spectral 5000-8000 Å. *C. R.*, 198 (1934), 2132.
70. Considérations théoriques sur la luminescence des hautes couches de l'atmosphère. *C. R.*, 199 (1934), 909.
71. Sur l'origine des radiations émises par le ciel nocturne dans l'intervalle spectral 5000-8000 Å. *Journal de Physique*, 5 (1934), 601.
72. Variation annuelle de l'intensité des raies brillantes du ciel nocturne. *C. R.*, 200 (1935), 878 (en collaboration avec J. DUFAY).
73. Les bandes de Vegard-Kaplan dans le spectre du ciel nocturne. *C. R.*, 200 (1935), 1504 (en collaboration avec J. DUFAY).
74. Le spectre d'émission du ciel nocturne dans l'intervalle 3800-5000 Å. *C. R. du 68^e congrès des Sociétés savantes*, Lyon, 1935 (en collaboration avec J. DUFAY).
75. La lumière du ciel nocturne. *Helvetica Physica Acta*, 8 (1935), 405.
76. Les raies rouges de l'oxygène dans le spectre du ciel nocturne. *C. R.*, 200 (1935), 1905.

77. Peut-on identifier certaines radiations du ciel nocturne avec les bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène ? *C. R.*, 202 (1936), 365 (en collaboration avec J. DUFAY).
78. Sur la présence de radiations de longueur d'onde inférieure à 3000 \AA dans le spectre du ciel nocturne et l'existence possible de deux couches lumineuses dans la haute atmosphère. *C. R.*, 202 (1936), 612 (en collaboration avec J. DUFAY et J. GAUZIT).

V. — SUR LA LUMIÈRE ZODIACALE ET LA LUMIÈRE DU CRÉPUSCULE.

79. Comparaison spectrophotométrique de la lumière zodiacale et de la lumière du ciel nocturne. *C. R.*, 201 (1935), 696 (en collaboration avec J. DUFAY).
80. Un phénomène de photoluminescence dans la haute atmosphère : l'excitation par la lumière solaire de la raie 6300 \AA de l'oxygène. *C. R.*, 203 (1936), 484 (en collaboration avec H. GARRIGUE).
81. L'excitation de la raie 6300 \AA de O I par la lumière du Soleil dans les hautes couches de l'atmosphère. *Quarterly Journal of the roy. meteorological Society*, supplement to vol. 62 (1936), 71 (en collaboration avec H. GARRIGUE).

VI. — PUBLICATIONS DIVERSES.

a) Travaux originaux.

82. Recherches expérimentales sur la biréfringence des liquides homogènes. *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, 18 (1909), fasc. 2.

83. Sur la biréfringence électrique des liquides homogènes. Etude des retards absolus. *Le Radium*, 7 (1910), 364.
84. Régularités dans le spectre des noyaux cométaires. *C. R.*, 203 (1936) (en collaboration avec J. DUFAY).

b) Notes critiques.

85. Remarques sur la démonstration du théorème de Fermat. *Bull. de l'Union des Physiciens* (1927-28), 156, et Remarques complémentaires sur le théorème de Fermat. *Bull. de l'Union des Physiciens* (1928-29), 8.
86. Précisions au sujet d'un article sur l'effet Lallemand (1868), précurseur de l'effet Raman. *Bull. de l'Union des Physiciens* (1934-35), 65.

c) Vulgarisation.

87. La scintillation des étoiles. *Revue scientifique* (1924), 469.
88. Le rayonnement de l'énergie. *Science moderne*, 7 (1930), 1.
89. L'explication scientifique de l'arc-en-ciel. *Science moderne*, 8 (1931), 217.

Conférences faites à Montréal, Toronto, Winnipeg, Saskatoon, Bruxelles, Louvain, Zürich, Lausanne, Jérusalem, Oxford, sur la diffusion moléculaire de la lumière, l'ozone atmosphérique et la lumière du ciel nocturne.

d) Enseignement.

90. Cours lithographié de physique P. C. N. (Mécanique et Thermodynamique ; Optique). Dubois et Poulain, Montpellier, 1929 (1^{re} édition) et 1932 (2^e édition).

INTRODUCTION

La plupart des travaux que j'ai publiés, et dont je viens de donner la liste, exigeaient une connaissance approfondie des méthodes de la spectroscopie et de la photométrie. Pour posséder à fond ces méthodes et les développer moi-même utilement, je me suis volontairement abstenu, pendant vingt ans, d'étendre le domaine de mes recherches personnelles et de celles de mes nombreux élèves. Mon laboratoire de Montpellier est uniquement outillé pour l'Optique, mais cet outillage, moderne et constamment renouvelé, permet les travaux les plus difficiles.

On verra d'ailleurs, à la lecture de cette notice, la variété des résultats obtenus, toujours par les mêmes méthodes, dans tous les domaines de la physique et l'importance des théories que j'ai été amené à vérifier ou à ébaucher moi-même. En ce sens mes travaux s'étendent à toute la physique. Ce que l'on doit demander au physicien, me semble-t-il, ce n'est pas une connaissance parfaite de toutes les techniques, mais une culture scientifique qui lui permette d'utiliser à fond, dans tous les domaines, les possibilités de la technique où il sera passé maître.

Mes premiers guides ont été M. COTTON, qui m'a fait comprendre la beauté et la puissance de l'Optique, lorsque j'étais élève à l'Ecole Normale, et MM. FABRY et BUISSON qui ont dirigé à Marseille mes premières recherches personnelles. M. FABRY me parla un jour de l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir vérifier au laboratoire l'hypothèse de Lord RAYLEIGH sur une

diffusion moléculaire de la lumière et d'établir ainsi plus solidement la théorie du bleu du ciel. Ce fut le point de départ de toutes mes recherches.

Recherches sur la diffusion moléculaire de la lumière dans les gaz et les liquides, avec adaptation des méthodes photométriques à la mesure des sources faibles ; construction de spectrographes lumineux pour l'étude de l'effet Raman ; mise au point de méthodes précises pour mesurer la polarisation de la lumière diffusée, dont j'avais aperçu l'importance théorique ; tous ces travaux de physique pure forment une suite logique à laquelle se rattachent naturellement mes recherches de géophysique.

D'une part l'application des lois de la diffusion moléculaire de la lumière au bleu du ciel m'amena à étudier l'ozone de la haute atmosphère, dont l'absorption sélective s'ajoute à l'absorption apparente qui résulte de la diffusion. D'autre part j'étais peut-être seul à pouvoir analyser, grâce à l'outillage de mon laboratoire, la faible luminosité du ciel nocturne dont le spectre est si complexe.

Si l'on veut faire l'histoire de ces problèmes qui n'étaient rien, il y a 20 ans, et qui constituent aujourd'hui d'importants chapitres de l'Optique et de la Physique moléculaire, il est difficile de peser exactement la part de chacun. J'ai tâché, dans les pages qui suivent, de définir objectivement ma contribution personnelle. Mais le plus sincère hommage à ce long effort, on le trouvera, je pense, dans les ouvrages publiés à l'étranger par RAMAN (*Molecular diffraction of light*, Calcutta, 1922), KOHLRAUSCH (*Smekal-Raman Effekt*, Berlin, 1931), PLACZEK (*Raman Effekt*, Leipzig, 1934), Stuart (*Lichtstreuung im Gebiete des sichtbaren Spektrums*, Leipzig, 1936), etc...

Je veux exprimer ici ma reconnaissance à tous mes anciens élèves et collaborateurs de Montpellier, et particulièrement à MM. GRANIER, professeur à la Faculté des Sciences de Besançon ; DUFAY, directeur de l'Observatoire de Lyon ; DAURE, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux ; ROUSSET, chargé de conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier ; GARRIGUE, physicien à l'Observatoire du Pic du Midi ; GAUZIT, astronome à l'Observatoire de Lyon ; CHENG, professeur à l'Uni-

versité de Peiping. Et je n'oublie pas la féconde collaboration de M. ROCARD, à qui je dois tant d'intéressantes vues théoriques.

C'est grâce aux subventions qui m'ont été accordées généralement à plusieurs reprises par la Caisse des Recherches scientifiques, le Fonds Pasteur, la Fondation Loutreuil, que j'ai pu équiper mon laboratoire et poursuivre ces travaux. En 1931, un don de cent mille francs de Mr. W. N. CROMWELL, président du Comité France-Amérique de New-York, m'a permis d'acheter chez Zeiss un microphotomètre enregistreur et de faire construire par la Société générale d'Optique le spectrographe à grande luminosité avec lequel j'ai analysé la lumière du ciel nocturne.

Je n'ai malheureusement pas pu consacrer à la recherche scientifique tout le temps nécessaire. Nous avons à Montpellier un enseignement de physique très lourd. Nous ne sommes que deux professeurs avec un chef des travaux et un seul assistant : or le nombre des étudiants du P. C. B. a atteint 350 et celui des candidats au certificat de physique générale, 75. Dans de telles conditions nous n'avons pu nous acquitter jusqu'ici de notre tâche qu'au prix d'un travail excessif. Pour ma part j'ai chaque semaine, pendant toute l'année, 3 cours de physique générale, 1 cours de physique appliquée (théorie des machines thermiques) et une conférence d'agrégation. A ces 5 heures d'enseignement s'ajoutent encore pendant le second semestre 3 heures de physique P. C. B. Nous avons toujours été encouragés par le zèle et le succès de nos étudiants. Mais il faut souhaiter cependant que de telles conditions s'améliorent.

CHAPITRE PREMIER

SUR LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE DANS LES GAZ

Preuve expérimentale.

Dès la fin du siècle dernier, les célèbres expériences de TYNDALL et l'œuvre théorique de Lord RAYLEIGH paraissaient prouver d'une manière définitive que la couleur du ciel est celle d'un *milieu trouble*. Mais il restait à préciser la nature des particules diffusantes dans l'atmosphère. TYNDALL n'avait jamais pensé à une *diffusion moléculaire de la lumière* : d'après lui, un corps parfaitement pur est optiquement vide. C'est Lord RAYLEIGH qui envisagea le premier, en 1899, une diffusion de la lumière solaire par l'air lui-même, sans faire intervenir aucune particule étrangère : les particules diffusantes sont les molécules du gaz et le bleu du ciel fournit une des preuves les plus immédiates et les plus frappantes de la réalité des molécules. Les mesures d'ABBOT et FOWLE sur l'absorption atmosphérique confirmèrent ces prévisions : au-dessus du mont Wilson, par temps clair, pendant les années 1910-1911, le nombre des centres diffusants fut trouvé égal à celui des molécules gazeuses contenues dans l'atmosphère.

D'autre part, *toutes* les théories imaginées pour expliquer la propagation de la lumière dans les milieux matériels dits homogènes et transparents laissaient prévoir une diffusion de l'énergie lumineuse incidente conforme aux lois de Lord RAYLEIGH. Le calcul montrait que, malgré sa faible intensité, la lumière diffusée par quelques millimètres-cubes d'un gaz sous la pression normale pouvait impressionner la rétine ou la plaque photographique. Telles sont les conditions dans lesquelles j'ai entrepris, en novembre 1913, sous la direction de Ch. FABRY, l'étude expérimentale de la diffusion de la lumière par les gaz.

L'expérience confirma les vues théoriques. Si on dirige un rayon de soleil dans un récipient rempli d'un gaz parfaitement privé de poussières, les molécules éclairées diffusent une faible lumière bleue qu'on peut observer visuellement ou par photographie et analyser à travers un prisme biréfringent ou avec un spectrographe.

Les premiers résultats positifs de mes recherches, malheureusement interrompues par la guerre, ont été communiqués à l'Académie des Sciences le 11 janvier 1935. Un peu plus tard, SMOLUCHOWSKI et R.J. STRUTT (fils de Lord RAYLEIGH) abordaient le même sujet et arrivaient aux mêmes conclusions. Enfin RAMAN, après avoir résumé l'état de la question dans un petit livre (1), entreprit avec de nombreux collaborateurs l'étude générale de la diffusion moléculaire de la lumière, et l'on sait les magnifiques succès obtenus par les physiciens hindous depuis 1922. Avec la découverte de la diffusion moléculaire de la lumière commençait une nouvelle série de recherches fécondes dont les résultats forment aujourd'hui un important chapitre de l'Optique. J'ai fait le point en 1929 : les connaissances acquises à cette date ont été exposées et discutées dans un livre de 300 pages écrit avec la collaboration de ROCARD et publié par les *Presses Universitaires de France*.

L'observation de la lumière diffusée par les gaz est devenue

(1) *Molecular diffraction of light* (Calcutta, 1922). Une grande partie de ce livre est consacrée à mes expériences.

banale : nous en avons fait à Montpellier une manipulation d'élèves. Mais il n'en allait pas de même en 1913 et, pour entraîner la conviction, je dus faire une longue série d'expériences sur plusieurs gaz usuels (air, N^2 , O^2 , H^2 , A, CO^2 ,...) éclairés par différentes radiations de l'arc au mercure. J'ai montré que, moyennant quelques précautions simples (filtrer le gaz sur un tampon de coton et éviter les radiations de grande fréquence dont l'action photochimique pourrait devenir gênante), l'intensité de la lumière diffusée par chaque gaz est une constante caractéristique de ce gaz dans des conditions déterminées de température et de pression. Puis, faisant varier la pression, j'ai montré que l'intensité de la lumière diffusée par chaque élément de volume est proportionnelle au nombre des molécules qu'il contient. Dans ces expériences, pour l'observateur qui reçoit la lumière diffusée, le faisceau primaire apparaît comme une source de brillance très faible : à peine quelques millionnièmes de bougie par centimètre-carré. J'avais donc à me débarrasser de toute lumière étrangère en donnant une forme convenable au récipient qui contenait le gaz illuminé, et il me fallait adapter les méthodes récentes de la photométrie photographique à la mesure des très faibles éclaircissements.

Justification de la formule de Lord Rayleigh dans la théorie électromagnétique de la lumière.

La formule primitive de Lord RAYLEIGH fait connaître la lumière diffusée par une particule d'indice de réfraction n_1 plongée dans un milieu d'indice n_0 . Si l'on veut appliquer cette formule aux molécules d'un gaz transparent, n_1 représentera l'indice d'une molécule placée dans le vide ($n_0 = 1$). Or les calculs qui aboutissent à la formule de Lord RAYLEIGH supposent $n_1 - n_0$ petit, tandis que — si toutefois on peut parler de l'in-

dice d'une molécule — cet indice sera certainement très différent de 1. La formule de Lord RAYLEIGH ne paraît donc pas applicable immédiatement à la diffusion moléculaire.

Il faut se tirer d'affaire autrement. Lord RAYLEIGH et GARNETT ont calculé plus tard la diffusion de la lumière par une petite sphère transparente d'indice n_1 . Cet indice n'est pas accessible à l'expérience, mais la théorie électromagnétique le relie à l'indice n du milieu trouble formé par un nuage de particules qui, lui, est mesurable. On peut donc évaluer *a priori* la diffusion de la lumière par le milieu trouble que forment des particules transparentes. On aboutit ainsi à la formule classique de Lord RAYLEIGH qui donne le rapport R entre l'intensité de la lumière diffusée, à angle droit du faisceau incident, par un centimètre-cube du milieu trouble et l'éclairement de ce milieu par le faisceau incident. Le rapport R est exprimé en fonction de l'indice n du milieu trouble et du nombre x des particules par centimètre-cube.

Ayant remarqué que les sphères transparentes d'une part, et les molécules d'autre part, rayonnent comme des doublets électriques, j'ai pu justifier l'assimilation, déjà faite par Lord RAYLEIGH, des molécules isotropes à des sphères transparentes et appliquer avec confiance la formule de Lord RAYLEIGH à la diffusion moléculaire.

Théorie de la diffusion de la lumière par des molécules anisotropes.

La formule de Lord RAYLEIGH ne s'appliquait évidemment qu'à des molécules isotropes. J'ai cherché à la généraliser dans le cas des molécules anisotropes à 3 plans de symétrie rectangulaires introduites par LANGEVIN en 1910 pour expliquer la biréfringence électrique et la biréfringence magnétique par un

effet d'orientation. En 1918, Lord RAYLEIGH avait déjà vu qu'on ne pouvait expliquer la polarisation imparfaite de la lumière diffusée à angle droit, mise en évidence par son fils, que par une anisotropie moléculaire ; il avait calculé le facteur de dépolarisation ρ , mais il n'avait pas envisagé l'augmentation qui devait en résulter dans l'intensité de la diffusion.

J'ai conduit le calcul de la manière suivante. Dans le champ électrique sinusoïdal de l'onde incidente, les électrons de la molécule subissent des vibrations forcées. Un moment induit, de même fréquence que le champ excitateur, apparaît dans la molécule. Si la molécule était isotrope, ce moment serait toujours parallèle au champ ; en réalité, la molécule étant anisotrope, il n'y a parallélisme que si la direction du champ coïncide avec une des trois directions principales de la molécule. Si l'on fait successivement agir le champ suivant chacune de ces directions principales, le moment induit prend trois valeurs différentes, A, B, C, dont l'inégalité mesure l'anisotropie de la molécule : ce sont les réfractivités principales. Ces hypothèses m'ont permis de calculer l'intensité de la lumière diffusée par une molécule qui prend toutes les orientations possibles pendant le temps nécessaire à une impression de la rétine ou de la plaque photographique et je suis arrivé à ce résultat remarquable qu'une formule invariante relie R, n et ρ . Il suffit de multiplier la valeur de R telle que la donne la formule de Lord RAYLEIGH par le facteur d'anisotropie $6(1 + \rho)/6 - 7\rho$ pour avoir une expression valable pour toutes les molécules à trois axes principaux. L'expérience a vérifié la formule ainsi généralisée.

Cherchant à justifier théoriquement le modèle moléculaire de LANGEVIN, j'ai établi que toute molécule supposée formée d'atomes *isotropes* polarisables par un champ électrique extérieur est une molécule de LANGEVIN : ainsi les molécules les plus compliquées de la chimie organique ont, dans cette hypothèse, la symétrie optique d'un ellipsoïde à trois axes inégaux. Au contraire, une molécule dont les électrons sont considérés isolément comme des points matériels maintenus dans leur position d'équilibre par un champ anisotrope de forces élastiques, ne peut pas être représentée par le modèle de LANGEVIN, à moins

que l'édifice moléculaire (noyaux et électrons) possède la symétrie requise.

Revenant à la première hypothèse et admettant que les molécules sont formées d'atomes isotropes ponctuels polarisés par la lumière incidente et dont les moments induits réagissent les uns sur les autres, j'ai calculé l'anisotropie d'un certain nombre de molécules à 2, 3, 4 et 5 atomes. Les valeurs calculées de ρ sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées : sensiblement nulles pour les gaz monoatomiques, elles atteignent 0,10 et 0,14 pour les molécules triatomiques linéaires CO^2 et N^2O . Alors que le facteur de dépolarisation pourrait théoriquement atteindre la valeur 0,50, je n'ai jamais observé de valeur supérieure à 0,14, et ce résultat important s'accorde bien avec les calculs faits à partir de l'hypothèse que les atomes sont en première approximation isotropes et qu'on peut attribuer l'anisotropie de la molécule à l'action, sur chaque atome, des doublets induits dans tous les autres. L'étude de la dépolarisation des raies Raman n'a malheureusement pas confirmé cette manière de voir, et l'on ne sait pas encore comment doit être modifiée l'hypothèse pour rendre compte à la fois de la dépolarisation de la raie Rayleigh (diffusée sans changement de longueur d'onde) et de la dépolarisation des raies Raman.

Mesure du facteur de dépolarisation.

Les considérations précédentes montrent l'importance de la mesure de ce que j'ai appelé le facteur de dépolarisation. Les premières recherches expérimentales sont dues à R.J. STRUTT, aujourd'hui Lord RAYLEIGH. Je les ai reprises en utilisant une méthode de CORNU devenue classique et je les ai étendues à un grand nombre de gaz et de vapeurs avec la collaboration de mes élèves GRANIER, puis GAUZIT.

Comme je l'ai rappelé, le facteur de dépolarisation est toujours petit dans le cas des gaz : nous n'avons jamais obtenu plus de 0,14. Les valeurs les plus faibles proviennent des gaz monoatomiques et des molécules à symétrie élevée, comme CH_4 et CCl_4 . En chimie organique les carbures saturés de la série aliphatique présentent tous un facteur de dépolarisation faible et j'ai mis en évidence l'augmentation de ρ chaque fois qu'une double liaison apparaît dans la molécule.

La discussion des erreurs accidentelles laisse une incertitude de quelques unités du troisième ordre décimal. Mais ces mesures difficiles ont été refaites par un grand nombre de physiciens, et des écarts systématiques plus importants apparaissent entre les séries de mesures effectuées dans les divers laboratoires. A la suite d'une discussion entre RAMANATHAN et SRINIVASAN d'une part, et moi d'autre part, une étude comparative des différentes méthodes a été entreprise en 1927 par RAMAKRISHNA RAO à Calcutta. Cette étude confirma les valeurs que nous avions obtenues à Montpellier et justifia la technique que nous avions adoptée. Cette discussion m'avait amené à regarder de très près : 1^o l'influence du fond sur lequel on observe la lumière diffusée par le gaz lorsque ce fond n'est pas parfaitement noir ; 2^o l'erreur provenant de la convergence du faisceau incident, dont GANS avait calculé une valeur théorique que ne vérifient pas exactement les expériences

Comparaison de l'intensité de la lumière diffusée par différents gaz.

La formule primitive de Lord RAYLEIGH faisait prévoir une diffusion rigoureusement proportionnelle au carré de la réfraction $n^2 - 1$. Or mes mesures ont montré que la diffusion n'était qu'à peu près proportionnelle à $n^2 - 1$ et que l'écart augmentait

avec le facteur de dépolarisation. Dans les gaz cet écart n'est jamais bien grand mais il est très net : lorsqu'on passe de l'argon au gaz carbonique, la diffusion augmente 1,3 fois plus que le carré de la réfraction. L'introduction du facteur d'anisotropie rétablit l'accord avec l'expérience.

Mesure absolue de la lumière diffusée.

Détermination du nombre d'Avogadro.

Il s'agissait de déterminer par l'expérience, en lumière monochromatique, le rapport R entre le nombre qui mesure l'intensité de la lumière diffusée par l'unité de volume du fluide étudié et l'éclairement d'une surface normale au faisceau primaire. R étant ainsi mesuré, les formules de diffusion donnent le nombre d'Avogadro N . La méthode est en somme la suivante : l'expérience fait connaître ce que diffusent au total x molécules ; la théorie fait connaître ce que diffuse chacune d'elles ; x est le rapport de ces deux quantités.

Pour réduire les hypothèses au minimum, il est préférable d'opérer sur un gaz parfait monoatomique, ce qui permet d'appliquer la formule primitive de Lord RAYLEIGH à laquelle se ramènent toutes les autres dans ce cas limite. C'est sur l'argon que j'ai fait, en 1920, par photographie, la première mesure de R . En 1925, DAURE a refait dans mon laboratoire une détermination de R dans des conditions très différentes : il choisit le chlorure d'éthyle, qui diffuse beaucoup plus de lumière que l'argon, l'éclaira par les radiations vertes du spectre solaire et fit des mesures visuelles. Les deux déterminations sont concordantes ; j'avais obtenu $N = (6,9 \pm 0,25) \times 10^{23}$; la mesure de DAURE donne, si l'on tient compte de l'effet Purkinje,

$$N = (6,7 \pm 0,65) \times 10^{23}.$$

D'autre part j'ai tiré des mesures d'Abott et Fowle sur l'absorption atmosphérique au mont Wilson

$$N = (6,52 \pm 0,18) \times 10^{23}.$$

Toutes ces valeurs sont supérieures au nombre généralement admis. Il semblerait donc que les gaz diffusent moins de lumière que n'indique la formule de Lord RAYLEIGH ; mais il ne faut pas se faire d'illusion sur la précision des mesures photométriques très difficiles qui conduisent aux valeurs numériques précédentes. Peut-être ai-je sous-estimé les erreurs commises.

CHAPITRE II

SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES LIQUIDES

Etude expérimentale.

Après les belles expériences de LALLEMAND (vers 1870) qui n'avaient pas entraîné la conviction, après les observations de LOBRY DE BRUYN et WOLFF (vers 1900) sur les liquides à poids moléculaire élevé, il a fallu attendre les travaux de W. H. MARTIN pour avoir la preuve définitive d'une diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides. Et cependant il ne s'agit plus ici d'un phénomène à peine perceptible : l'eau diffuse, en chiffre rond, 200 fois plus de lumière que l'air et le benzène, 2.000 fois plus. Un mètre-cube d'eau au soleil, observé dans une direction perpendiculaire aux rayons solaires, se comporte comme une source d'une dizaine de bougies.

Le premier mémoire de MARTIN, très court, contient ces lignes essentielles : « Une partie de la lumière d'opalescence dans l'eau et l'alcool — les deux liquides étudiés — a une intensité constante et indépendante du procédé de purification. Cette lumière

est polarisée et ne peut être perçue que dans une chambre noire, avec un faisceau très intense et un récipient propre. » Ces lignes ont paru en 1913. Ayant eu connaissance de mes travaux sur les gaz, MARTIN reprit ces recherches après la guerre et publia une suite d'importants résultats.

Je n'ai pas porté une très importante contribution personnelle à l'étude expérimentale de la diffusion de la lumière dans les liquides purs. Cependant, en 1926, en présence des résultats très discordants obtenus ailleurs, nous avons été amenés, GRANIER et moi, à mesurer avec une précision plus grande la dépolarisation de la lumière par quelques liquides organiques. Cherchant d'autre part les modifications de l'anisotropie moléculaire que pouvait entraîner le changement d'état, nous avons étudié la plupart de ces substances, non seulement à l'état liquide, mais aussi à l'état de vapeur.

Je crois devoir donner une idée du progrès réalisé par nous. Avec le benzène liquide à 16°C. on avait obtenu pour le facteur de dépolarisation des valeurs échelonnées de 0,40 à 0,485 ; nous avons trouvé, GRANIER et moi, $0,420 \pm 0,005$. Ce résultat a été confirmé récemment par TURNER, qui donne $0,415 \pm 0,010$. Pour la vapeur de benzène sous une atmosphère, à 200°C., les valeurs admises allaient de 0,060 à 0,072. Or nous avons obtenu $0,042 \pm 0,001$. Poursuivant l'étude du facteur de dépolarisation dans le benzène liquide, nous avons déterminé son coefficient de température, et mon élève M. ROUSSET a montré que la dépolarisation restait sensiblement la même quelque fût la radiation diffusée.

Dans toutes les mesures antérieures à 1928, il faut craindre l'influence des bandes Raman (alors inconnues), dont la dépolarisation peut être très différente de celle de la lumière diffusée sans changement de longueur d'onde, et qui n'ont pas toujours été supprimées par les écrans destinés à éliminer la fluorescence. Aussi ai-je demandé récemment à un de mes élèves, M. PEYROT, de reprendre la mesure de l'intensité et de la dépolarisation de la raie RAYLEIGH dans les liquides.

Mais le problème est encore plus compliqué. La radiation excitatrice est « élargie » par diffusion ; plus exactement, ce que

j'appelle ici raie de Lord Rayleigh est en réalité une bande spectrale assez large où la radiation sensiblement monochromatique due à la « diffusion cohérente » se superpose à un ensemble assez étalé de radiations dues à une « diffusion incohérente ». Le facteur de dépolarisation est nul pour la diffusion cohérente ; il est égal à $6/7$, comme nous le verrons plus loin, pour la diffusion incohérente. Ce que mesure PEYROT, c'est la dépolarisation de cet ensemble ; mais ROUSSET a vu tout le parti qu'on pouvait tirer d'une analyse aussi poussée que possible de la bande spectrale et en particulier, il a mesuré la dépolarisation : d'une part pour la raie diffusée sans changement de longueur d'onde ; d'autre part pour l'ensemble de cette raie et du spectre continu qui l'entoure. Il a, par exemple, obtenu dans le cas du tétrachlorure de carbone : pour la raie non changée, $0,010 \pm 0,002$; pour l'ensemble de cette raie et du spectre continu qui l'entoure, $0,033 \pm 0,005$; pour tout le spectre de diffusion (bandes Raman comprises), $0,051 \pm 0,005$. Or nous avons donné, GRANIER et moi, $0,056 \pm 0,001$.

Calcul théorique de la lumière diffusée.

Tous les auteurs qui avaient cherché à évaluer théoriquement la diffusion de la lumière dans un fluide admettaient que le volume occupé par le fluide peut être décomposé en petits éléments tels que : 1° les molécules comprises à l'intérieur d'un élément vibrent en concordance de phase dans l'onde lumineuse ; 2° il n'y a pas de corrélation entre les fluctuations moléculaires dans deux éléments voisins. A partir de ces deux hypothèses on calculait en bloc la diffusion de la lumière par un de ces éléments et l'on ajoutait les intensités lumineuses de tous les éléments comme on le ferait pour des sources incohérentes.

Malheureusement les deux propriétés ainsi attribuées aux

volumes élémentaires sont contradictoires. J'ai montré qu'on pouvait s'affranchir de la seconde hypothèse et arriver par un raisonnement correct à la formule générale de la diffusion de la lumière dans un fluide quelconque. Comment les deux raisonnements aboutissent-ils au même résultat ? Il y avait là un paradoxe que j'ai pu expliquer : après avoir commis une première erreur en attribuant aux petits volumes deux propriétés contradictoires, on en commettait une seconde (qui compensait la première) en admettant à tort que le calcul de SMOLUCHOWSKI donne le carré moyen des fluctuations de densité dans un volume élémentaire : les fluctuations de densité n'obéissent pas aux mêmes lois dans un élément de volume et dans un volume de grandes dimensions.

D'autre part j'ai montré comment s'introduisait l'anisotropie des molécules et la dépolarisation de la lumière diffusée dans la théorie thermodynamique des fluides, et j'ai généralisé la formule d'Einstein, comme j'avais déjà fait pour celle de Lord RAYLEIGH, en y introduisant le même facteur d'anisotropie $6(1 + \epsilon)/6 - 7\epsilon$.

On obtient ces formules de diffusion en négligeant le champ moléculaire. Autour de chaque molécule A, considérons avec LORENTZ une petite sphère qui contienne cependant un grand nombre de molécules : ce que nous avons négligé, c'est le champ électrique créé en A par les molécules intérieures à la sphère de Lorentz. Sans doute ce champ moléculaire est-il nul en moyenne, mais dans la diffusion de la lumière c'est le carré moyen de la valeur du champ qui intervient. J'ai attiré l'attention sur ce fait que, même dans le cas des molécules isotropes, l'existence d'un champ moléculaire de direction constamment variable suffit à dépolariser la lumière diffusée par un liquide. Mais mon évaluation du champ moléculaire n'est valable que dans le cas limite d'un gaz, où elle perd tout intérêt. Le problème a été repris par ROCARD qui a su distinguer et calculer deux champs moléculaires superposés : un champ d'hétérogénéité et un champ d'anisotropie. ROUSSET, précisant encore les calculs de ROCARD, a montré que l'intensité de la diffusion par le champ moléculaire ne représente que quelques centièmes de la diffusion

Rayleigh, que le champ moléculaire donnerait, de part et d'autre de la raie diffusée sans changement de longueur d'onde, un spectre d'assez grande étendue et que ce spectre n'est pas décelable s'il existe d'autre part un spectre de rotation pure.

Contrôle expérimental des formules théoriques.

Les formules théoriques qui représentent l'intensité de la lumière diffusée latéralement par un fluide peuvent être ramenées, semble-t-il, au type suivant :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R_1 T \beta}{N} \cdot \left(m \frac{d\varepsilon}{dm} \right)^2 \cdot \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho},$$

où R_1 est la constante des gaz parfaits ; T , la température absolue ; β , le coefficient de compressibilité isotherme du liquide ; ρ , le facteur de dépolarisation ; λ , la longueur d'onde de la lumière incidente ; N , le nombre d'Avogadro.

ε représente la constante diélectrique relative à la longueur d'onde λ ; m , la densité. La dérivée $\frac{d\varepsilon}{dm}$ mesure la variation locale de la constante diélectrique en fonction de la densité locale : c'est une fonction de la longueur d'onde assez difficile à évaluer théoriquement. ROCARD a donné de bonnes raisons en faveur de l'expression

$$m \frac{d\varepsilon}{dm} = \varepsilon - 1,$$

et l'on aboutit ainsi à la formule bien connue sous le nom de Vessot King.

La vérification de cette formule exigeait d'abord des comparaisons d'intensité. Ces mesures relatives m'ont montré que la formule n'était pas valable pour tous les liquides. Par exemple,

le benzène diffuse plus de lumière qu'il n'est prévu ou l'eau et l'éther en diffusent moins.

Pour aller plus loin, des mesures absolues deviennent nécessaires. Une mesure sur l'éther avait été faite par MARTIN et LEHRMAN ; une mesure sur le benzène, par DAURE et moi : c'est à l'éther que s'applique la formule de KING, puisque, en portant l'intensité de la diffusion mesurée par MARTIN et LEHRMAN dans la formule, on obtient la valeur correcte du nombre d'Avogadro $N = 6,0 \times 10^{23}$.

Étant donné l'importance de ce contrôle expérimental, j'ai demandé à mon élève M. PEYROT de faire une nouvelle mesure absolue de l'intensité de la lumière diffusée par le benzène, et des comparaisons entre les différents liquides. Cette nouvelle série de recherches a confirmé les résultats antérieurs : les liquides de la série aromatique diffusent plus de lumière que le prévoit la formule de King. Dans les autres liquides étudiés par PEYROT, les valeurs expérimentales s'accordent assez bien avec les valeurs théoriques et donnent dans la formule de King $N = (5,8 \pm 0,4) \times 10^{23}$.

CHAPITRE III

SUR L'EFFET RAMAN

Théorie classique de l'effet Raman.

La théorie de la diffusion de la lumière au sein d'un fluide dont il a été question jusqu'ici suppose que l'onde monochromatique incidente excite dans chaque molécule un doublet électrique qui vibre à la fréquence de l'onde excitatrice et rayonne à son tour des ondes diffusées. Si on envisage les molécules comme immobiles dans le fluide, il est bien évident que, dans cette hypothèse, la fréquence de la lumière diffusée doit coïncider rigoureusement avec la fréquence de la lumière incidente.

Mais les molécules ne sont pas immobiles ; leurs positions réciproques, leur orientation, leurs déformations varient constamment par suite de l'agitation thermique. L'amplitude du moment induit dans la molécule par la lumière incidente varie donc avec le temps et l'onde réémise n'est pas sinusoïdale. Les mouvements moléculaires et les chocs doivent produire un élargissement de la radiation diffusée par rapport à la radiation incidente ; les rotations et vibrations des molécules doivent faire

apparaître, dans le spectre de la lumière diffusée, des raies secondaires de part et d'autre de la raie principale diffusée sans changement de longueur d'onde. Si le spectre de la lumière incidente est uniquement constitué d'une raie fine, on doit trouver, dans le spectre de la lumière réémise, cette raie fondamentale élargie et accompagnée de raies secondaires.

Ces raies secondaires, qui résultent d'un battement optique entre la fréquence de l'onde lumineuse incidente et les fréquences propres de la molécule diffusante, constituent le spectre Raman. Telle est la théorie classique de l'effet Raman que nous avons donnée indépendamment, ROCARD et moi, dès avril 1928, et que nous avons développée ensemble dans le cas des molécules diatomiques. En voici les points essentiels :

a) Soit N la fréquence de l'onde lumineuse incidente. A chaque fréquence de rotation n_1 correspondent deux radiations secondaires de fréquences $N \pm 2 n_1$ (spectre de rotation) ;

b) A chaque fréquence de vibration n_2 correspondent deux radiations secondaires de fréquences $N \pm n_2$ (spectre de vibration) ;

c) Enfin la molécule peut tourner et vibrer, d'où les radiations secondaires $N \pm 2 n_1 \pm n_2$ (spectre de vibration-rotation).

La théorie montre en outre que le facteur de dépolarisation des raies de rotation et de rotation-vibration a la valeur maximum $6/7$ (on dit que ces raies sont dépolarisées), tandis que la dépolarisation des raies de vibration reste comprise entre 0 et $6/7$ (raies polarisées).

Notre théorie des raies de rotation s'applique à toutes les molécules axiales qui tournent avec une fréquence n_1 autour d'un axe de rotation perpendiculaire à leur axe de symétrie. Je rappellerai que la théorie quantique de MANNEBACK conduit à la même répartition d'intensité entre la raie Rayleigh et l'ensemble des deux « ailes » dues aux rotations.

La divergence entre la théorie classique et la théorie quantique apparaît lorsqu'on étudie séparément les raies négatives $N - 2n_1$, $N - n_2$ d'une part et les raies positives $N + 2n_1$, $N + n_2$ d'autre part, l'intensité des raies positives par rapport à l'intensité des raies négatives diminuant avec n et augmentant

avec la température. DAURE a vérifié dans mon laboratoire cette conséquence de la théorie quantique, et il en a tiré une nouvelle méthode photométrique pour déterminer le nombre d'Avogadro. La valeur obtenue par DAURE est $N = 6,6 \times 10^{23}$.

Plus tard la théorie classique m'a permis d'expliquer complètement les résultats obtenus par HANLE sur la polarisation des radiations diffusées dans la direction de propagation d'un faisceau excitateur de lumière circulaire. Supposons qu'une circulaire droite se propage le long du rayon incident ; HANLE a montré que le rayon diffusé est dédoublable en un rayon droit (d'intensité I) et en un rayon gauche (d'intensité i), et l'on peut définir un facteur de dépolarisation $r = i/I$ qui joue le même rôle que le facteur ρ dans la diffusion à angle droit d'un faisceau de lumière naturelle ; j'ai établi la relation $r = \rho/1-\rho$, valable dans tous les cas (liquides et gaz, raie Rayleigh et raies Raman).

Recherches expérimentales sur les spectres de diffusion des liquides.

Nous n'avons pas cherché dans mon laboratoire à recueillir un grand nombre de données sur les spectres de diffusion en étudiant successivement le plus grand nombre possible de liquides. Ce travail n'était pas sans intérêt : KOHLRAUSCH et ses élèves en ont tiré un excellent parti ; mais nous n'avions ni le matériel, ni la main d'œuvre indispensables à ce travail de longue haleine. Ce que nous avons cherché, ce sont des notions générales sur l'architecture des molécules les plus simples et la structure des liquides.

Dès que nous avons eu connaissance du premier mémoire de RAMAN, nous avons utilisé, DAURE et moi, le spectroscopie très lumineux, que DAURE avait fait construire quelques mois auparavant par la Société générale d'Optique, pour vérifier les principales propriétés des spectres de diffusion des liquides.

C'est au cours de ces premières recherches que nous avons découvert le *spectre continu qui s'étend sur quelques dizaines d'ångströms de part et d'autre de la raie fondamentale diffusée sans changement de longueur d'onde*. Nous avons vérifié que l'intensité et l'étendue de ce spectre variaient beaucoup d'un liquide à l'autre et qu'il paraissait lié à la fois à l'anisotropie et à la polarité des molécules. L'étude expérimentale la plus complète de ce spectre continu a été faite à mon laboratoire par ROUSSET à qui l'on doit aussi l'étude critique la plus serrée sur son origine. ROUSSET a pu préciser qu'il fallait y voir un effet des rotations moléculaires. La mesure de la répartition des intensités dans ce spectre lui a donné d'importants renseignements sur l'arrangement cybotactique des molécules qui change le poids statistique des niveaux de rotation et sur l'action des moments électriques des molécules polaires qui réduit le mouvement d'un grand nombre de molécules à des oscillations de part et d'autre d'une position d'équilibre. Ce travail a été le point de départ de nombreuses recherches théoriques et expérimentales.

Avec mes élèves SALVAIRE et VACHER, j'ai cherché à connaître aussi la structure fine de la raie excitatrice après diffusion. Analysée avec un étalon interférentiel de Pérot et Fabry, cette raie nous a paru élargie et cet élargissement augmentait avec l'angle de diffusion ; mais nous ne sommes pas arrivés à séparer les composantes prévues par la théorie des ondes élastiques de L. BRILLOUIN. Cette séparation a été réalisée plus tard au laboratoire de DEBYE.

J'ai enfin étudié, en collaboration avec ROUSSET, les spectres Raman proprement dits d'une quarantaine de molécules assez simples. Il s'agissait de déterminer la symétrie de ces molécules conformément aux idées théoriques déjà exposées par PLACZEK et par moi-même. Une mesure précise du facteur de dépolarisation était nécessaire : nous avons été ainsi amenés à réaliser un montage particulièrement bien adapté à la mesure de ce facteur et qui a été souvent reproduit ailleurs. Dans mon propre laboratoire ce montage a été mis à la disposition de M. CHENG, qui m'était envoyé par M. KOHLRAUSCH, pour une étude des dérivés halogénés de l'acétate d'éthyle et de l'éthane.

La symétrie des molécules d'après les spectres de diffusion.

On a déjà vu comment la notion de molécule anisotrope intervenait dans la diffusion de la lumière sans changement de longueur d'onde (diffusion Rayleigh). J'ai supposé que la molécule avait trois axes de symétrie rectangulaires et j'ai affecté à chacun de ces axes un coefficient de réfractivité ; en d'autres termes j'ai affecté à la molécule un tenseur symétrique ou, ce qui revient encore au même, un ellipsoïde des réfractivités. Si maintenant les noyaux atomiques de la molécule exécutent de part et d'autre de leur position d'équilibre une oscillation fondamentale, de fréquence n , définie par la variation sinusoïdale de la coordonnée normale q , le tenseur varie, et le tenseur dérivé joue, en ce qui concerne la raie Raman n , le rôle que jouait le tenseur primitif vis-à-vis de la raie Rayleigh.

Ces considérations générales ont été appliquées aux molécules qui possèdent des éléments de symétrie. Après avoir dénombré, suivant BRESTER, les oscillations symétriques, anti-symétriques ou dégénérées par rapport à chacun des éléments de symétrie, j'ai montré qu'aux oscillations qui ne conservent pas tous les éléments de symétrie de la molécule au repos correspondent des raies Raman dépolarisées ou interdites. J'ai cherché dans quel cas elles sont interdites. J'ai montré que les règles de sélection et de polarisation deviennent presque intuitives lorsqu'on a vu comment l'ellipsoïde des réfractivités se déforme, oscille ou tourne pendant l'oscillation fondamentale.

Ces règles très simples ont été obtenues d'une manière plus générale et plus rigoureuse par PLACZEK à partir des principes de la mécanique quantique ; mais, si l'on se limite aux oscillations harmoniques, la mécanique quantique n'ajoute rien à la mécanique classique et il m'a paru intéressant de faire un exposé plus accessible à tous.

La connaissance des règles précédentes est en effet fondamentale en chimie pour la détermination de l'architecture moléculaire. Lorsqu'on a trouvé les raies Raman d'une molécule et mesuré leur facteur de dépolarisation, on a de précieux renseignements sur la symétrie de cette molécule, qui permettent de résoudre facilement certains problèmes de stéréochimie.

On peut aussi, connaissant les masses des noyaux et les forces de rappel qui apparaissent lorsqu'on écarte les noyaux de leur position d'équilibre, chercher à déterminer a priori les raies Raman, c'est-à-dire les fréquences des oscillations fondamentales des noyaux à l'intérieur de la molécule. Si la molécule a s noyaux, il y a $3s-6$ fréquences à déterminer. Leurs carrés sont les solutions d'une équation algébrique de degré $3s-6$ dont la résolution conduit généralement à des calculs inextricables. J'ai montré que les calculs se simplifient lorsque la molécule possède des éléments de symétrie. En effet les oscillations se classent alors en un certain nombre de types suivant les éléments de symétrie qu'elles conservent pendant le mouvement et l'équation de degré $3s-6$ se décompose en autant d'équations algébriques qu'il y a de types d'oscillations.

Cette remarque a permis à un de mes élèves, M. BEROUKHIM, de calculer a priori les fréquences Raman des molécules $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ (cis et trans), $\text{CCl}^2 = \text{CH}^2$, $\text{CCl}^2 = \text{CHCl}$ et $\text{CCl}^2 = \text{CCl}^2$. Le travail n'est pas achevé, mais déjà l'accord avec l'expérience paraît satisfaisant.

Recherches sur les spectres de diffusion des cristaux.

Les molécules d'un fluide n'ont pas de direction privilégiée et la valeur du facteur de dépolarisation résulte d'un calcul de moyennes. Au contraire, lorsque nous étudions un cristal, nous pouvons orienter à notre guise les éléments de symétrie du diffuseur par rapport à la vibration incidente et aux rayons

de lumière. Dans le cas d'un fluide nous avons un ensemble d'ellipsoïdes des réfraktivités orientés au hasard ; dans le cas d'un cristal, c'est un ellipsoïde unique, et dont nous connaissons l'orientation.

Ces remarques m'ont guidé dans l'étude expérimentale et théorique des cristaux. Au point de vue expérimental, j'ai observé les cristaux suivants : spath calcaire, nitrate de sodium, chlorate de sodium, quartz et gypse. J'ai vérifié l'apparition et mesuré la dépolarisation des raies Raman suivant l'orientation du cristal, et les faits inattendus que j'ai mis en évidence paraissent avoir une grande importance dans l'étude des actions réciproques de la matière et du rayonnement et pour l'analyse des structures cristallines. Malheureusement ils ne sont pas encore tous expliqués.

Je ne rappellerai ici que le plus frappant, et j'en donnerai l'explication. Il y a dans certains cristaux, et pour certaines orientations de ces cristaux, des raies Raman intenses dont le facteur de dépolarisation est supérieur à l'unité. Ainsi, l'axe d'un cristal de spath étant parallèle à la vibration lumineuse incidente, des trois raies de l'ion CO_3 , l'une (1087 cm^{-1}) a son facteur de dépolarisation nul ; les deux autres, (712 et 1437), leur facteur de dépolarisation très grand. Dans ce dernier cas les vibrations excitées sont perpendiculaires à la vibration excitatrice. Tel est le phénomène que j'ai appelé *polarisation anormale* de la lumière par les cristaux.

Pour l'interpréter il faut jeter un regard en arrière. Les composantes symétriques A, B, C du tenseur qui définit la réfraktivité d'une molécule, et qui interviennent dans la diffusion Rayleigh, sont essentiellement positives ; il en résulte : 1° qu'à ce tenseur correspond un *ellipsoïde* des réfraktivités ; 2° que dans un fluide où cet ellipsoïde prend indistinctement toutes les orientations la valeur du facteur de dépolarisation de la raie Rayleigh est comprise entre 0 et $1/2$. Mais les composantes du tenseur dérivé relatif à une raie Raman peuvent être soit positives, soit négatives, et il en résulte : 1° qu'à ce tenseur peut correspondre une *quadrique à directions asymptotiques réelles* ; 2° que dans un fluide

la valeur du facteur de dépolarisation des raies Raman peut dépasser $1/2$ et atteindre $6/7$.

A un cristal unique nous pouvons associer, comme à chacune des molécules d'un fluide, un tenseur primitif et des tenseurs dérivés ; mais, dans le cas actuel, les trois directions principales sont parfaitement déterminées et, si on cherche à construire le moment induit par une vibration rectiligne, on voit que, lorsque les trois composantes symétriques du tenseur n'ont pas toutes le même signe, le moment induit et la radiation excitatrice ne sont pas dirigés dans le même quadrant par rapport aux directions principales. C'est la polarisation anormale.

On déduit de cette analyse une règle de polarisation qui explique les observations citées plus haut sur le spath : lorsque la vibration lumineuse excitatrice est parallèle à un axe de symétrie et qu'on observe la lumière diffusée dans un plan perpendiculaire, la dépolarisation est nulle pour les raies symétriques par rapport à l'axe, infinie pour les raies antisymétriques ou dégénérées. La raie 1087 est la raie symétrique de l'ion CO^3 ; les raies 712 et 1437 en sont les raies dégénérées.

Mesure de la dépolarisation des raies Raman dans les gaz.

Dans l'hypothèse où l'anisotropie optique de la molécule est due à l'influence réciproque des moments induits dans chaque atome par la lumière incidente, il est assez facile de calculer comment varie la réfractivité moyenne et l'anisotropie pendant une oscillation qui conserve tous les éléments de symétrie de la molécule au repos. On en tire une détermination a priori du facteur de dépolarisation de la raie Raman correspondante. Or, dans tous les exemples que nous avons eu l'occasion d'étudier, l'expérience donne des valeurs bien inférieures aux valeurs cal-

culées. C'est le cas de la raie 655 cm^{-1} de CS_2 liquide et de la raie 1087 cm^{-1} de l'ion CO_3 en solution aqueuse.

Avant de rejeter définitivement l'hypothèse précédente et pour pouvoir bâtir, le cas échéant, une nouvelle théorie, nous avons pensé, ROUSSET et moi, qu'il nous fallait étudier le plus grand nombre possible de molécules simples, et c'est ainsi que nous avons été amenés à mesurer le facteur de dépolarisation dans les gaz.

En utilisant un spectrographe dont la pièce essentielle est un objectif de chambre ouvert à $F/0,6$, construit pour nous par RAYTON, de la Bausch et Lomb Optical Company, nous avons déterminé le facteur de dépolarisation des raies Raman des gaz usuels avec des temps de pose ne dépassant pas 24 heures. Pour donner une idée de la luminosité de notre montage, nous obtenons en une seconde les principales raies Raman d'un liquide comme le benzène ; en dix minutes, le spectre Raman de l'hydrogène sous la pression atmosphérique. Depuis ces premières expériences, nous avons remplacé l'objectif de RAYTON par un objectif ouvert à $F/0,7$, construit par COJAN, de la Société générale d'Optique, où les aberrations zonales sont beaucoup mieux corrigées. C'est l'objectif que j'avais fait construire, comme on le verra plus loin, pour l'étude du ciel nocturne.

Ces travaux n'ont pas encore été publiés, sauf une courte note préliminaire. Nous pouvons cependant affirmer déjà que les raies « symétriques » des gaz étudiés ont une dépolarisation voisine de 0,2, tandis que les calculs basés sur l'hypothèse où l'anisotropie moléculaire est due à l'influence réciproque des moments induits dans chaque atome donnent des valeurs voisines de 0,8.

CHAPITRE IV

SUR L'OZONE ATMOSPHERIQUE

Les bandes de Chappuis dans le spectre solaire.

Le dépouillement des observations d'ABBOT et FOWLE sur l'absorption atmosphérique au-dessus du mont Wilson, en vue d'obtenir une valeur correcte du nombre d'Avogadro, m'a amené à étudier la variation de la densité optique de l'atmosphère au zénith en fonction de la longueur d'onde. En portant en abscisses les inverses de la puissance quatrième de la longueur d'onde et en ordonnées les densités correspondantes, nous avons constaté, DUFAY et moi, que les points se plaçaient sensiblement sur une droite (conformément à la loi de Lord RAYLEIGH), sauf dans le vert et le jaune où une absorption sélective s'ajoutait à l'absorption apparente provenant de la diffusion moléculaire. En comparant cette absorption sélective à celle de l'ozone mesurée par COLANGE au laboratoire, nous avons mis en évidence pour la première fois dans le spectre solaire la présence des faibles bandes d'absorption de l'ozone, dites bandes de Chappuis.

Nous avons vu là la possibilité d'une nouvelle méthode optique de dosage de l'ozone atmosphérique. C'est ainsi qu'en uti-

lisant la longue suite d'observations du mont Wilson, nous avons pu montrer la variation annuelle de l'épaisseur d'ozone dans l'atmosphère avec maximum au printemps et minimum à l'automne.

La même méthode a été suivie plus tard à Montpellier par IKÉ DUNINOWSKI (avec un spectroscopie à couple thermoélectrique) et par GAUZIT dont le spectrophotomètre visuel est l'instrument le mieux adapté à une étude rapide de l'absorption atmosphérique.

Mesure de l'altitude de la couche d'ozone.

Si on admet que la majeure partie de l'ozone atmosphérique se trouve dans une couche relativement mince, on peut déterminer l'altitude de cette couche en suivant la rapidité avec laquelle croît l'absorption du rayonnement solaire par l'ozone lorsque le soleil s'abaisse à l'horizon ; plus la couche est basse, plus l'absorption augmente rapidement. La possibilité de connaître ainsi l'altitude de la couche absorbante a été indiquée par MM. FABRY et BUISSON. Nous avons mis la méthode en œuvre.

Les bandes d'absorption de l'ozone qui nous ont paru le mieux convenir à ces observations sont les bandes dites bandes de Huggins, à l'extrémité ultraviolette du spectre solaire. Mais cette région spectrale est très affaiblie dans la lumière du soleil couchant par la grande masse d'air traversée. Aussi, au lieu de diriger le spectrographe directement sur le soleil, avons-nous préféré observer le ciel au zénith. Le ciel fonctionne uniquement comme un diffuseur commode si tout l'ozone atmosphérique est au-dessus des couches diffusantes. Nous avons ainsi trouvé une altitude voisine de 45 km.

Cette méthode du ciel bleu a été souvent reprise, en parti-

culier par GÖRZ qui remarqua que notre hypothèse d'une couche mince élevée était insuffisante pour expliquer les faits observés (en particulier ce qu'il a appelé l'*Umkehr Effekt*) et qu'une fraction notable de la masse d'ozone était mélangée aux couches diffusantes de l'atmosphère. GÖRZ et DOBSON donnèrent ensuite une courbe de répartition de l'ozone en altitude. Actuellement la répartition de l'ozone est connue d'une manière plus directe et plus sûre par les spectrogrammes de REGENER, obtenus avec un ballon-sonde, et surtout par ceux des explorateurs américains de la stratosphère.

CHAPITRE V

SUR LA LUMIÈRE DU CIEL NOCTURNE

a) Réalisation d'un spectrographe très lumineux.

Lorsqu'on analyse avec un spectrographe la lumière complexe du ciel nocturne, la première radiation qui apparaisse sur plaque orthochromatique est la raie verte 5577 Å de l'oxygène, dite raie verte des aurores. En 1923, Lord RAYLEIGH obtint en outre, avec des poses comprises entre 50 et 200 heures, deux raies ou bandes brillantes d'origine inconnue, l'une dans le bleu, l'autre dans le violet, que l'on a pris l'habitude de désigner par X_1 et X_2 . A la même époque, DUFAY, qui travaillait dans mon laboratoire de Montpellier, obtenait en quelques dizaines d'heures des spectres continus coupés de raies sombres qu'il identifia avec le spectre solaire. Ainsi on pouvait attribuer une double origine à la luminosité du ciel nocturne : d'une part des phénomènes atmosphériques avec émission de la raie verte des aurores et des deux radiations X_1 et X_2 caractéristiques du ciel nocturne ; d'autre part une diffusion des rayons du soleil ou des étoiles (on sait que la majorité des étoiles sont du type solaire) par des particules disséminées dans l'espace.

C'est à DUFAY que nous devons l'étude la plus systématique et la plus complète du spectre continu. Mais l'observation du spectre de luminescence de la haute atmosphère avait été négligée jusqu'en 1933 faute d'un spectrographe à la fois assez dispersif et très lumineux.

Aussi, lorsque j'eus décidé d'entreprendre, avec la collaboration de DUFAY, GARRIGUE et GAUZIT, une nouvelle série de recherches sur la lumière du ciel nocturne, ma première préoccupation a-t-elle été de faire construire un spectrographe d'un type nouveau spécialement adapté à l'analyse de sources faibles.

Un problème analogue s'était déjà posé en 1928 pour l'étude de l'effet Raman dans les liquides, mais les ouvertures relatives (de $F/3$ à $F/4$) qui suffisent pour donner en quelques heures le spectre de diffusion d'un liquide, ne permettent pas de photographier en une nuit le spectre du ciel. Il fallait faire un nouveau bond et atteindre au moins $F/1$.

Pour avoir une dispersion linéaire suffisante avec une telle ouverture numérique on dispose de deux moyens : soit augmenter la dispersion angulaire, c'est-à-dire le nombre des prismes, soit augmenter la distance focale de l'objectif de chambre, c'est-à-dire toutes ses dimensions. Je me suis arrêté à la seconde solution qui présente le double avantage de réduire les pertes de lumière et la courbure du champ. L'objectif (focale $F = 80$ mm; ouverture $F/0,7$) a été calculé par COJAN suivant une formule nouvelle : dans les objectifs photographiques ordinaires à grande ouverture, que l'on veut achromatiques, la variation chromatique de l'aberration sphérique est trop grande ; ici nous n'avions plus à nous préoccuper d'achromatisme, mais il était essentiel que l'objectif, corrigé sphériquement pour la radiation moyenne, restât corrigé dans toute l'étendue du spectre comme au centre de la plaque.

La largeur du spectre, de 4340 à 5893 \AA couvre $4,48$ mm, avec une dispersion de 150 \AA par mm au voisinage de 4340 \AA et 400 \AA par mm au voisinage de 5500 \AA . On sépare les raies du fer $4459\text{-}4462$ et $5447\text{-}5455$.

b) Identification des radiations du ciel.

Un problème difficile était celui de l'origine des nombreuses radiations émises par le ciel entre 3000 et 5000 Å. La superposition de plusieurs spectres d'origine différente est un fait certain.

On sait que, dans la région spectrale que nous étudions ici, la lumière des aurores polaires est caractérisée par l'intensité exceptionnelle des bandes du système négatif et du deuxième système positif de l'azote. A ces bandes s'ajoutent un grand nombre d'autres radiations moins intenses. Or ce sont ces faibles radiations des aurores qui constituent l'essentiel du spectre du ciel. Il était naturel de chercher si l'on ne se trouvait pas en présence d'un système nouveau de bandes de l'azote, mettant en jeu des niveaux énergétiques moins élevés que les bandes des aurores polaires. C'est ainsi que nous avons pensé, DUFAY et moi, aux bandes récemment découvertes par VÉGARD et KAPLAN. Ces bandes sont émises lorsque la molécule d'azote retombe du niveau triple métastable A au niveau fondamental simple X. Ce passage $A \rightarrow X$ est interdit par les règles ordinaires de sélection, c'est-à-dire qu'il est peu probable ; mais, dans les hautes couches de l'atmosphère où les chocs moléculaires sont rares, les molécules d'azote peuvent émettre les bandes interdites de Végard-Kaplan comme les atomes d'oxygène y émettent les raies interdites 5577 et 6300-6364 Å.

Nos spectres nous ont permis de vérifier cette hypothèse et de donner ainsi aux principales radiations bleues, violettes et ultraviolettes du ciel nocturne une explication définitive.

Mais il existe, mêlées aux bandes de Végard-Kaplan, d'autres radiations assez intenses dont l'origine est encore inconnue. Or l'ensemble de ces radiations forme ce que BALDET considère comme le spectre caractéristique des noyaux cométaires. Nous pouvons donc conclure que le spectre des noyaux cométaires se

retrouve dans le ciel. Ces recherches nous ont amenés, DUFAY et moi, à regarder de près le spectre des noyaux et nous y avons trouvé certaines régularités qui avaient échappé aux précédents observateurs et qui faciliteront sans doute le problème de son origine.

De 5000 à 8000 \AA l'identification des radiations du ciel est moins avancée. En dehors des raies de l'oxygène verte et rouges, dont j'ai obtenu de belles photographies au crépuscule et pendant la nuit, il n'y a pas de bande ou raie dont l'origine soit absolument certaine. Sans doute observe-t-on certaines bandes du premier système positif de l'azote ; peut-être certaines bandes telluriques de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Mais la radiation jaune 5893 \AA , que j'avais prise au début pour une bande de la vapeur d'eau, a sur mes meilleurs clichés l'aspect d'une raie qui coïncide exactement avec le doublet du sodium : il n'est malheureusement pas possible de séparer les deux composantes distantes de 6 \AA , condition nécessaire pour l'identification.

c) Variation annuelle de l'intensité.

Origine de la luminescence de la haute atmosphère.

Lorsqu'on mesure chaque nuit l'intensité des bandes de Végard-Kaplan dans le spectre du ciel nocturne, les variations d'allure fortuite qu'on observe d'une nuit à l'autre ne parviennent pas à masquer une variation plus lente et plus régulière. On trouve deux maxima par an qui coïncident avec les plus grandes latitudes héliographiques du centre de la terre. L'excitation des hautes couches de l'atmosphère paraît donc produite par des rayons corpusculaires émis par la zone des taches solaires. Cette variation d'intensité peut être rapprochée de celle beaucoup plus faible de la brillance du ciel mesurée par photographie en lumière totale. En supposant que le spectre continu a une

intensité constante, la comparaison des amplitudes observées simultanément en lumière totale et sur les bandes de Végard-Kaplan permet d'évaluer la part qui revient aux bandes d'émission dans la brillance photographique totale du ciel nocturne.

Si l'on fait l'analyse harmonique de la courbe d'intensité en fonction du temps, on trouve qu'à la période de 6 mois que je viens de signaler se superpose une période de 12 mois avec maximum d'intensité en octobre à Montpellier (dans l'hémisphère nord), à l'époque où la quantité d'ozone atmosphérique est minimum. Il semble donc qu'on puisse parler de deux couches lumineuses : l'une, plus élevée, directement excitée par le rayonnement électronique du soleil ; l'autre, plus basse, en relation avec l'ozone atmosphérique.

d) Augmentation d'intensité du zénith à l'horizon.

Altitude des couches lumineuses.

Le rapport entre l'intensité à l'horizon et l'intensité au zénith est voisin de 2,0 pour la raie verte 5577 et de 1,5 pour les bandes de Végard-Kaplan 4425 et 4171 Å°. En tenant compte, autant que possible, de la diffusion et de l'absorption de la lumière par les couches basses de l'atmosphère, nous avons été conduits, dans l'hypothèse d'une couche unique, à une altitude comprise entre 200 et 300 km., nettement supérieure à l'altitude la plus fréquente des aurores boréales.

e) Photoluminescence de la haute atmosphère.

Les spectres du ciel obtenus par GARRIGUE montrent un affaiblissement progressif de la raie rouge de l'oxygène 6300 Å° pendant et après le crépuscule. Cet affaiblissement met en évidence

l'action de la lumière solaire. L'oxygène atomique de la haute atmosphère, éclairé par le soleil, passe du niveau normal au premier niveau métastable et la radiation 6300 Å nous apparaît dans le ciel, au début de la nuit, comme une radiation de résonance analogue à celles qu'on obtient au laboratoire, avec cette différence que, dans le cas actuel, le niveau supérieur de l'atome est métastable.

En mesurant pour différentes positions du soleil l'intensité de la radiation de résonance en un point arbitrairement choisi du ciel, j'ai pu calculer l'intensité de cette radiation dans les couches successives de la haute atmosphère et je l'ai trouvée maximum vers 110 km. J'ai pu d'autre part suivre l'émission jusqu'à une altitude de 1000 km.

CHAPITRE VI

SUR LA LUMIÈRE ZODIACALE.

On savait que la lumière zodiacale donne un spectre continu coupé par les raies sombres de Fraunhofer, semblable au spectre solaire ; mais on y observe aussi les raies et bandes d'émission caractéristiques du ciel nocturne. Nous avons pensé, DUFAY et moi, qu'il était important de chercher si les raies et bandes brillantes étaient réellement émises par la lumière zodiacale elle-même ou si elles provenaient seulement de la lumière du ciel superposée.

Il résulte de nos mesures photographiques que la raie verte de l'oxygène et les bandes de Végard-Kaplan ont la même intensité dans les deux spectres du ciel et de la lumière zodiacale. Au contraire, le rapport des intensités dans le spectre continu de la lumière zodiacale et dans celui du ciel est voisin de 2. Nous pouvons donc affirmer qu'abstraction faite des radiations du ciel nocturne qui se superposent à elle, la lumière zodiacale donne essentiellement un spectre continu à raies de Fraunhofer. Comme l'étude de sa polarisation l'avait déjà montré à DUFAY, elle résulte d'une diffusion de la lumière solaire par de très petites particules (molécules ou électrons libres) voisines de la Terre.

TABLE DES MATIÈRES

Bibliographie	7
Introduction	17

CHAPITRE PREMIER

Sur la diffusion moléculaire de la lumière dans les gaz.

Preuve expérimentale	21
Justification théorique de la formule de Lord Rayleigh dans la théorie électromagnétique de la lumière	23
Théorie de la diffusion de la lumière par des molécules aniso- tropes	24
Mesure du facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par un gaz	26
Comparaison de l'intensité de la lumière diffusée par diffé- rents gaz	27
Mesure absolue de la lumière diffusée. — Détermination du nombre d'Avogadro	28

CHAPITRE II

Sur la diffusion de la lumière dans les liquides.

Étude expérimentale	31
Calcul théorique de la lumière diffusée	33
Contrôle expérimental des formules théoriques	35

CHAPITRE III

Sur l'effet Raman.

Théorie classique de l'effet Raman	37
Recherches expérimentales sur les spectres de diffusion des liquides	39
La symétrie des molécules d'après les spectres de diffusion.	41
Recherches sur les spectres de diffusion des cristaux	42
Mesure de la dépolarisation des raies Raman dans les gaz ...	44

CHAPITRE IV

Sur l'ozone atmosphérique.

Les bandes de Chappuis dans le spectre solaire ..	47
Mesure de l'altitude de la couche d'ozone	48

CHAPITRE V

Sur la lumière du ciel nocturne.

Réalisation d'un spectrographe très lumineux	51
Identification des raies du ciel	53
Variation annuelle de l'intensité. — Origine de la lumi- nescence de la haute atmosphère	54
Augmentation de l'intensité des radiations du zénith à l'ho- rizon. — Altitude de la couche lumineuse	55
Photoluminescence de la haute atmosphère	55

CHAPITRE VI

Sur la lumière zodiacale	57
--------------------------------	----